

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-43713

(P2004-43713A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl.⁷
 C08G 18/18
 C08K 3/00
 C08K 5/00
 C08L 75/04

F 1
 C08G 18/18
 C08K 3/00
 C08K 5/00
 C08L 75/04

テーマコード(参考)
 4J002
 4J034

審査請求 未請求 請求項の数 10 O.L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-205506 (P2002-205506)
 (22) 出願日 平成14年7月15日 (2002. 7. 15)

(71) 出願人 000003300
 東ソー株式会社
 山口県周南市開成町4560番地
 (72) 発明者 木曾 浩之
 山口県新南陽市政所4丁目5-5
 (72) 発明者 稔本 勝美
 山口県徳山市大字徳山4120番地-90
 6号
 (72) 発明者 玉野 豊
 山口県徳山市四熊井谷216-5
 Fターム(参考) 4J002 CK021 DE126 DE236 DH046 EC036
 EC046 EJ056 EW046 EW056 FD136

最終頁に続く

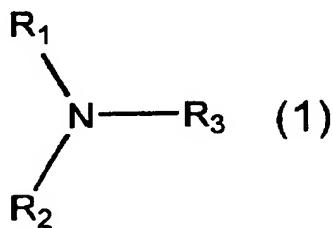
(54) 【発明の名称】硬質ポリウレタンフォームの製造用触媒組成物及びそれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

【課題】1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)及び/又は1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)を発泡剤として用いた場合において、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性を改善された硬質ポリウレタンフォームの製造方法、及びそのための触媒組成物を提供する。

【解決手段】硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、下記一般式(1)

【化1】



で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より

20

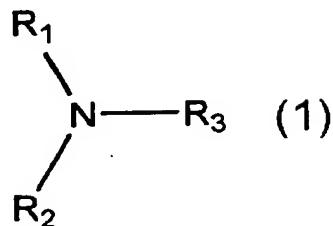
Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1)

【化 1】



10

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。) 20
 で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' 一テトラメチル
 -1, 6-ヘキサンジアミン及び N 、 N -ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より
 選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物とを含有してなる、1, 1, 1, 3, 3-ペン
 タフルオロプロパン(HFC-245fa)及び/又は1, 1, 1, 3, 3-ペンタフル
 オロブタン(HFC-365mfc)を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製
 造用の触媒組成物。

20

【請求項 2】

一般式(1)において、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 が、各々独立して、メチル基、エチル基
 、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基
 、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル
 基、又はヘキサデシル基で示されるアミン化合物であることを特徴とする請求項1に記載
 の触媒組成物。

20

【請求項 3】

一般式(1)で表わされるアミン化合物が、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、
 ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘ
 キシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミ
 ン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメ
 チルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、及
 びジメチルヘキサデシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物
 であることを特徴とする請求項1に記載の触媒組成物。

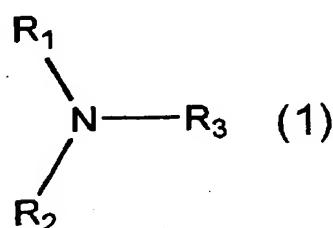
30

【請求項 4】

ポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の
 存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒とし
 て、下記一般式(1)

30

【化 2】



40

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。) 50
 で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' 一テトラメチル

50

-1, 6-ヘキサンジアミン及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物とを含有してなる触媒組成物を使用し、且つ発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)及び/又は1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mf)を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項5】

一般式(1)において、置換基R₁、R₂、R₃が、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル基、又はヘキサデシル基で示されるアミン化合物であることを特徴とする請求項4に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。10

【請求項6】

一般式(1)で表わされるアミン化合物が、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、及びジメチルヘキサデシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物であることを特徴とする請求項4に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。20

【請求項7】

アミン触媒の使用量が、ポリオール100重量部に対して0.01~20重量部である請求項4乃至請求項6のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項8】

助剤として、整泡剤を使用することを特徴とする請求項4又は請求項4乃至請求項7のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項9】

助剤として、架橋剤及び/又は鎖延長剤を使用することを特徴とする請求項4乃至請求項8のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項10】

助剤として、難燃剤を使用することを特徴とする請求項4乃至請求項9のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)及び/又は1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mf)を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物及びそれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【0002】

さらに詳しくは、脂肪族アミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'ーテトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物を含有してなる上記発泡剤用硬質ポリウレタンフォーム触媒組成物、並びにその触媒組成物と上記発泡剤を用いることにより、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームの製造法に関する。40

【0003】

【従来の技術】

ポリウレタンフォームは、自動車用シートクッション、マットレス、家具等に用いられる軟質フォームや、自動車インストルメントパネル、ヘッドレスト、アームレスト等に用いられる半硬質フォーム、電気冷蔵庫、建材等に用いられる硬質フォームとして広く使用される。

れている。

【0004】

近年、硬質ポリウレタンフォームの製造においては、コスト削減や省エネルギーの観点から、フォームの流動性及び熱伝導率の向上が強く要求されている。ポリウレタンフォームの形成反応は、主にポリオールとイソシアネートの反応によるウレタン基形成反応（樹脂化反応）とイソシアネートと水との反応によるウレア基形成及び炭酸ガス発生反応（泡化反応）の2つの反応からなり、触媒は、これらの反応速度だけでなく、フォームの流動性、接着強度、寸法安定性及び物性等に大きな影響を及ぼす。

10

【0005】

硬質ポリウレタンフォームの製造においては、従来、発泡剤として使用してきたジクロロモノフルオロエタン類（HCFc）にオゾン層破壊の問題があることから、これに代わる発泡剤として、近年、オゾン層破壊の問題のない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mf）が提案されている。また、ポリウレタン製造用の触媒としては、これまで有機金属触媒や3級アミン触媒が用いられており、3級アミン触媒がポリウレタン製造用の優れた触媒となることは既に広く知られている。3級アミン化合物の中で、工業的に利用されているポリウレタン製造用触媒としては、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、N, N, N', N", N"-ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン等の化合物が例示できる。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、HFC-245fa、HFC-365mfは、HCFc等と比べてポリオールに溶解しにくく、かつ価格面で高価であるため、少量しか混合使用することができない。このため、発泡剤としてHFC-245fa及び/又はHFC-365mfを使用した処方において、前記した3級アミン触媒を用いた場合、水の使用量が多くなるため、従来のHCFc等を発泡剤として使用した硬質ポリウレタンフォームと比較してフォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に劣る問題があり、これらを改善することが強く望まれていた。

30

【0007】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、HFC-245fa及び/又はHFC-365mfを発泡剤として用いた場合において、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性を改善された硬質ポリウレタンフォームの製造方法、及びそのための触媒組成物を提供することである。

40

【0008】

【課題を解決するための手段】

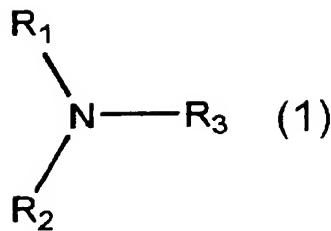
本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討を行った結果、HFC-245fa及び/又はHFC-365mfを発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物を見出し、この触媒組成物を使用することで、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、下記一般式（1）

【0010】

【化3】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。) 10
で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、 $\text{N}, \text{N}, \text{N}'$ 、 N' －テトラメチル－1, 6－ヘキサンジアミン及び N, N －ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物とを含有してなる、1, 1, 1, 3, 3－ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)及び/又は1, 1, 1, 3, 3－ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物、並びに

ポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、上記一般式(1)で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、 $\text{N}, \text{N}, \text{N}'$ 、 N' －テトラメチル－1, 6－ヘキサンジアミン及び N, N －ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物とを含有してなる触媒組成物を使用し、且つ発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3－ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)及び/又は1, 1, 1, 3, 3－ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法である。 20

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】

本発明において、硬質ポリウレタンフォームとは、Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook" (1985年版) Hanser Publishers社(ドイツ) p. 234-313や、岩田敬治「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(1987年初版) 日刊工業新聞社 p. 224-283に記載の、高度に架橋されたクローズドセル構造を有し、可逆変形不可能なフォームをいう。硬質ウレタンフォームの物性は、特に限定されるのではないが、一般的には、密度が10～100 kg/m³、圧縮強度が50～1000 kPaの範囲である。 30

【0013】

本発明におけるアミン触媒は、上記一般式(1)で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、 $\text{N}, \text{N}, \text{N}'$ 、 N' －テトラメチル－1, 6－ヘキサンジアミン、及び N, N －ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物を含んでなる触媒組成物である。

【0014】

本発明において、上記一般式(1)で示されるアミン化合物の置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 としては、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル基、又はヘキサデシル基が好ましい。 40

【0015】

本発明において、上記一般式(1)で示されるアミン化合物としては、前記したアミン化合物に該当するものであれば特に限定するものではないが、具体的には、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジ 50

メチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペントデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、ジメチルヘプタデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルプロピルアミン、ジエチルブチルアミン、ジエチルペンチルアミン、ジエチルヘキシルアミン、ジエチルヘプチルアミン、ジエチルオクチルアミン、ジエチルノニルアミン、ジエチルデシルアミン、ジエチルウンデシルアミン、ジエチルドデシルアミン、ジエチルトリデシルアミン、ジエチルテトラデシルアミン、ジエチルペントデシルアミン、ジエチルヘキサデシルアミン、ジエチルオクタデシルアミン、メチルエチルプロピルアミン、メチルエチルブチルアミン、メチルエチルペンチルアミン、メチルエチルヘキシルアミン、メチルエチルヘプチルアミン、メチルエチルオクチルアミン、メチルエチルノニルアミン、メチルエチルデシルアミン、メチルエチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペントデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミンが挙げられる。
10

【0016】

これらのアミン化合物のうち、触媒活性が高いことから、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペントデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミンが特に好ましい。
20

【0017】

本発明のアミン触媒として用いられる上記一般式（1）で示されるアミン化合物は、文献既知の方法にて容易に製造できる。例えば、モノアミンの還元メチル化やアルコールのアミノ化による方法、ハロゲン化アルキルとジアルキルアミンとの反応による方法等が挙げられる。

【0018】

本発明において、上記一般式（1）で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン触媒の使用量は、使用されるポリオール100重量部に対し、通常0.01～20重量部、好ましくは0.05～10重量部の範囲である。0.01重量部より少ないとフォームの成形性が悪化し、寸法安定性が悪くなる場合がある。一方、20重量部を超えると、触媒を増やした効果が得られないだけでなくフォームの流動性が悪化する場合がある。
30

【0019】

本発明において使用される上記一般式（1）で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物の組成は、特に限定するものではないが、上記一般式（1）で示されるアミン化合物10～95重量%に対し、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物が90～5重量%が好ましい。上記一般式（1）で示されるアミン化合物が10重量%より少ないとフォームの接着強度が悪くなる場合がある。一方、上記一般式（1）で示されるアミン化合物が95重量%より多いと、フォームの流動性や寸法安定性が悪化し、また触媒の使用量が多くなりコスト的に不利になる。
40

【0020】

本発明のポリウレタンの製造方法に使用されるアミン触媒は、前記した触媒組成物であるが、それ以外にも本発明を逸脱しない範囲で他の触媒を併用して用いることができる。他の触媒としては、例えば、従来公知の有機金属触媒、カルボン酸金属塩、第3級アミン類や第4級アンモニウム塩類等を挙げることができる。
50

【0021】

有機金属触媒としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジラウレート、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。

【0022】

カルボン酸金属塩としては、従来公知のものであればよく、例えば、カルボン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が挙げられる。カルボン酸としては、特に限定するものではないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、2-エチルヘキサン酸、アジピン酸等の脂肪族モノ及びジカルボン酸類、安息香酸、フタル酸等の芳香族モノ及びジカルボン酸類等が挙げられる。また、カルボン酸塩を形成すべき金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属が好適な例として挙げられる。

【0023】

第3級アミン類としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N", N" - ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N", N" - ペンタメチル - (3-アミノプロピル) エチレンジアミン、N, N, N', N", N" - ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N' - テトラメチルグアニジン、1, 3, 5 - トリス (N, N-ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロ - S - トリアジン、1, 8 - ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン - 7、N, N' - ジメチルピペラジン、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、ビス (2 - ジメチルアミノエチル) エーテル、1 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1 - イソブチル - 2 - メチルイミダゾール、1 - ジメチルアミノプロピルイミダゾール等の第3級アミン化合物類が挙げられる。

【0024】

第4級アンモニウム塩類としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド等のテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物、水酸化テトラメチルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム水酸化物、テトラメチルアンモニウム 2 - エチルヘキサン酸塩、2 - ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムギ酸塩、2 - ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム 2 - エチルヘキサン酸塩等のテトラアルキルアンモニウム有機酸塩類が挙げられる。

【0025】

本発明の触媒組成物は、前述したように、単独で又は他の触媒と混合して使用することができるが、混合調整にあたっては、必要ならば、ジブロピレングリコール、エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール又は水等の溶媒が使用できる。溶媒の量は、特に限定するものではないが、好ましくは触媒の全量に対して3重量倍以下である。3重量倍を超えると、フォームの物性に影響を及ぼし、経済上の理由からも好ましくない。このように調整された触媒は、ポリオールに添加して使用しても良いし、種々のアミン触媒を別々にポリオールに添加しても良く、特に限定されるものではない。

【0026】

本発明の方法において、使用されるポリオールとしては、例えば、従来公知のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、更には含リンポリオールやハロゲン含有ポリオール等の難燃ポリオール等が挙げられる。これらのポリオールは単独で使用することもできるし、適宜混合して併用することもできる。

【0027】

本発明の方法において、使用されるポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュークロース等の多価アルコール類、エチレンジアミンの

10

20

30

40

50

ようなアミン類、トルエンジアミン、ジフェニルメタン-4, 4-ジアミン等の芳香族アミン化合物類、エタノールアミン及びジエタノールアミン等のようなアルカノールアミン類等のような少なくとも2個以上の活性水素基を有する化合物を出発原料として、これにエチレンオキシドやプロピレンオキシドに代表されるアルキレンオキサイドの付加反応により、例えば、Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook" (1985年版) Hanser Publishers社(ドイツ) p. 42-53に記載の方法によって製造されたものが挙げられる。

【0028】

本発明の方法において、使用されるポリエステルポリオールとしては、例えば、二塩基酸とグリコールの反応から得られるものや、岩田敬治「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(1987年初版)日刊工業新聞社 p. 117に記載されているようなナイロン製造時の廃物、トリメチロールプロパン、ペントエリストールの廃物、フタル酸系ポリエステルの廃物、廃品を処理し誘導したポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0029】

本発明の方法において、使用されるポリマー・ポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオールとエチレン性不飽和单量体例えはブタジエン、アクリロニトリル、ステレン等をラジカル重合触媒の存在下に反応させた重合体ポリオールが挙げられる。

【0030】

本発明の方法において、使用される難燃ポリオールとしては、例えば、リン酸化合物にアルキレンオキシドを付加して得られる含リンポリオール、エピクロルヒドリンやトリクロロブチレンオキシドを開環重合して得られる含ハロゲンポリオール、フェノールポリオール等が挙げられる。

【0031】

本発明の方法においては、平均水酸基価は100~800mg KOH/gのポリオールが好ましく、さらに200~700mg KOH/gのポリオールが、特に好適に使用される。

【0032】

本発明に使用されるポリイソシアネートは、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類、ジシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート類及びこれらの混合体等が挙げられる。これらのうち好ましくはTDIとその誘導体又はMDIとその誘導体であり、これらは混合して使用しても差し支えない。

【0033】

TDIとその誘導体としては、2, 4-TDIと2, 6-TDIの混合物又はTDIの末端イソシアネートプレポリマー誘導体を挙げることができる。MDIとその誘導体としては、MDIとその重合体のポリフェニルポリメチレンジイソシアネートの混合体、及び/又は末端イソシアネート基をもつジフェニルメタンジイソシアネート誘導体を挙げることができる。

【0034】

これらポリイソシアネートとポリオールの混合割合としては、特に限定されるものではないが、イソシアネートインデックス(イソシアネート基/イソシアネート基と反応しうる活性水素基)で表すと、一般に60~400の範囲が好ましい。

【0035】

本発明の方法に用いられる発泡剤は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)及び/又は1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mf)であり、HFC-245faと水及び/又は低沸点炭化水素との混合物、HFC-365mfと水及び/又は低沸点炭化水素との混合物、HFC-245fa及び

HFC-365mfcと水及び/又は低沸点炭化水素との混合物も使用することができる。

【0036】

低沸点炭化水素としては、通常、沸点が通常-30~70℃の炭化水素が使用され、その具体例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロヘキサン、1,1,2-ヘキサン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)等のHFC-134類、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロブタン(HFC-227ea)等のHFC-227類、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0037】

本発明において、1,1,1,3,3-ペントフルオロブタン(HFC-245fa)及び/又は1,1,1,3,3-ペントフルオロブタン(HFC-365mfc)及び/又は低沸点炭化水素の使用量は、所望の密度やフォーム物性に応じて決定されるが、具体的には、得られるフォーム密度が、通常10~200kg/m³、好ましくは20~100kg/m³となるように選択される。水の使用量は、特に限定するものではないが、ポリオール100重量部に対して1.0重量部以上が好ましい。1.0重量部より少ない1,1,1,3,3-ペントフルオロブタン(HFC-245fa)及び1,1,1,3,3-ペントフルオロブタン(HFC-365mfc)の使用量が多くなり、コスト的に不利である。

【0038】

本発明において、必要であれば整泡剤として界面活性剤を用いることができる。使用される界面活性剤としては、例えば、従来公知の有機シリコーン系界面活性剤が挙げられ、具体的には、有機シロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体、シリコーン-グリース共重合体等の非イオン系界面活性剤、又はこれらの混合物等が例示される。それらの使用量は、ポリオール100重量部に対して通常0.1~10重量部である。

20

【0039】

本発明において、必要であれば架橋剤又は鎖延長剤を用いることができる。架橋剤又は鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン等の低分子量の多価アルコール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子量のアミンポリオール類、又はエチレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレンビスオルソクロルアニリン等ポリアミン類を挙げることができる。

30

【0040】

本発明の方法において、必要であれば難燃剤を用いることができる。使用される難燃剤としては、例えば、リン酸とアルキレンオキシドとの付加反応によって得られるプロポキシル化リン酸、プロポキシル化ジブチルビロリン酸等の含リンポリオールの様な反応型難燃剤、トリクロロエチルホスフェート等の第3リン酸エステル類、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート等のハロゲン含有第3リン酸エステル類、ジブロモプロパノール、ジブロモネオペンチルグリコール、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン含有有機化合物類、酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、リン酸アルミニウム等の無機化合物等が挙げられる。その量は特に限定されるものではなく、要求される難燃性に応じて異なるが、ポリオール100重量部に対して通常4~20重量部である。

40

【0041】

本発明においては、必要に応じて、着色剤や、老化防止剤、その他従来公知の添加剤等も使用できる。これらの添加剤の種類、添加量は、使用される添加剤の通常の使用範囲でよい。

【0042】

本発明の方法は、前記原料を混合した混合液を急激に混合、攪拌した後、適当な容器又はモールドに注入して発泡成型することにより行われる。混合、攪拌は一般的な攪拌機や専用のポリウレタン発泡機を使用して実施すれば良い。ポリウレタン発泡機としては高圧、低圧及びスプレー式の機器が使用できる。

50

【0043】

本発明の方法により、製造される製品は種々の用途に使用できる。例えば、冷凍庫、冷蔵庫、断熱建材等が挙げられる。

【0044】

以下、実施例、比較例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0045】

なお、以下の実施例、比較例において、各測定項目の測定方法は以下の通りである。

【0046】

・反応性の測定項目

10

クリームタイム：フォームが上昇開始する時間を目視にて測定

ゲルタイム：反応が進行し液状物質より、樹脂状物質に変わる時間を測定

タックフリータイム：フォーム表面のべとつきがなくなった時間を測定

ライズタイム：フォームの上昇が停止する時間を目視にて測定。

【0047】

・フォームの流動性：100×25×3.0 cmのアルミニウム製モールドに混合液を一定量注入し、生成したフォームの長さ (cm) を測定した。フォームの長さが長いほど流動性に優れる。

【0048】

20

・フォームのコア密度：

50×50×4.5 cmのアルミニウム製モールドを用いてフリー発泡を行い、生成したフォームの中心部を20×20×3 cmの寸法にカットし、寸法、重量を正確に測定してコア密度を算出した。

【0049】

・フォームの接着強度：

25×25×8.0 cmのアルミニウム製モールドの上面に5×5 cmの亜鉛引き鉄板をセットして発泡させた。発泡1時間後、セットした鉄板の90度剥離強度を測定し、フォームの接着強度とした。

【0050】

30

・フォームの寸法安定性：

50×50×4.5 cmのアルミニウム製モールドで発泡したフォームを-30℃×48時間の条件下、厚み方向の変化率を測定した。

【0051】

実施例1～実施例12

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表1に示した原料配合比にてプレミックスAを調合した。プレミックスA 47.1 gを300 mlポリエチレンカップに取り、表1に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで90秒となる量を添加し、10℃に温度調整した。別容器で10℃に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基/OH基 (モル比) × 1000} が110となる量だけプレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて6500 rpmで5秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を40℃に温度調節した2リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から10分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表2にあわせて示す。

40

【0052】

【表1】

【表2】

		実施例																								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
フ	ボオール ¹¹	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
レ	HFC-245fa	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ミ	HFC-365mfc																									
ワ	水	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
ス	エバ泡剤 ²	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
配合	触媒A ³	0.75	0.5	0.7	0.9	0.6	0.8									0.5	0.35	0.45	0.6	0.4	0.5					
(重量部)	触媒B ⁴																									
ア	触媒C ⁵																									
ミ	触媒D ⁶																									
ニ	触媒E ⁷																									
ヒ	触媒F ⁸																									
ヌ	触媒G ⁹																									
イ	シリカゲル INDEX ¹⁰	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	

1) 旭硝子(株)盤シユーリクロースノ芳香族アミン系ポリエーテルポリオール(OH価=440mgKOH/g)

2) 日本ユカ一(株)盤シリコーン系界面活性剤(商品名:SZ-1627)

3) N,N-ジメチルブチルアミン(Aldrich社製)

4) N,N-ジメチルデシルアミン(Aldrich社製)

5) N,N-ジメチルオクチルアミン(東京化成社製)

6) N,N-ジエチルデシルアミン(東京化成社製)

7) N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサンジアミノ(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)

8) N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサンジアミノ(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)

9) N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(Aldrich社製)

10) 日本ゼクサン(株)製カーボMDI(MR-200), INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

		実施例																							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
反応性(秒)																									
ツリーライム	25	20	21	24	20	21	28	20	20	25	21	21	30	24	28	29	25	26	32	24	25	31	26	26	26
ゲルタイム	90	91	80	89	80	90	81	90	89	80	90	91	90	90	89	91	91	91	89	80	90	90	90	90	90
タックフリータイム	129	120	125	126	122	126	128	122	125	126	123	125	130	122	124	128	123	127	130	124	126	126	125	125	128
ライズタイム	144	135	140	142	137	141	143	135	139	139	136	138	146	137	143	145	138	141	149	137	140	146	138	143	143
フォーム物性																									
流動性(cm)	61	62	62	79	81	80	78	83	82	78	83	82	78	80	79	78	78	79	78	80	78	78	78	78	80
コア密度(kg/m ³)	28.3	27.3	27.4	26.3	27.4	27.5	28.1	27.2	27.4	28.4	27.5	27.3	29.5	28.5	28.6	28.5	28.6	28.3	29.3	28.4	28.7	28.7	28.7	28.6	
接着強度(kgf/cm ²)	1.17	1.29	1.20	1.32	1.45	1.34	1.21	1.33	1.23	1.14	1.28	1.22	1.28	1.48	1.40	1.42	1.66	1.57	1.30	1.52	1.44	1.25	1.43	1.34	
寸法安定性(%)	-1.0	-1.3	-1.2	-0.7	-1.2	-1.1	-0.8	-1.1	-1.2	-0.9	-1.3	-1.5	-0.9	-1.2	-1.2	-0.7	-1.1	-1.0	-0.7	-1.0	-1.2	-0.8	-1.2	-1.4	

比較例1～比較例7

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表3に示した原料配合比にてプレミックスAを調合した。プレミックスA 47.1 gを300mlポリエチレンカップに取り、表3に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで90秒となる量を添加し、10℃に温度調整した

別容器で10℃に温度調整したポリイソシアネート液(MR-200)をイソシアネートインデックス{イソシアネート基/OH基(モル比)×100}が110となる量だけプレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて6500 rpmで5秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を40℃に温度調節した2リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から10分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表4にあわせて示す。

【0053】

【表3】

10

配合(重量部)	比較例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ブリミックスA HFC-245fa HFC-365mfc 水 整泡剤 ²⁾	100 30 2.5 2.0												
触媒A ³⁾ 触媒B ⁴⁾ 触媒C ⁵⁾ 触媒D ⁶⁾ 触媒E ⁷⁾ 触媒F ⁸⁾ 触媒G ⁹⁾	3.0 3.5 4.0 4.8 2.9 2.1 2.8												
イソシアネート INDEX ¹⁰⁾	110 110 110 110 110 110 110												

1) 旭硝子(株)製シーケロース/芳香族アミン系ポリエーテルポリオール(OH価=440mgKOH/g)

2) 日本ユニカー(株)製シリコーン系界面活性剤(商品名:SZ-1627)

3) N-ジメチルブチルアミン(Aldrich社製)

4) N-ジメチルヘキシルアミン(Aldrich社製)

5) N-ジメチルオクチルアミン(東京化成社製)

6) N-ジメチルデシルアミン(東京化成社製)

7) ドリエチレングリコール溶液(東ソー(株)製TEDA-L33)

8) N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)

9) N-ジメチルシクロヘキシルアミン(Aldrich社製)

10) 日本ボリュレタン(株)製クリードMDI(MR-200)、INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

20

30

40

【表4】

		比較例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
反応性(秒)															
クリームタイム	20	20	21	21	25	20	20	24	23	25	26	30	24	25	
ゲルタイム	90	90	90	90	90	90	91	90	89	90	90	90	90	91	
タックフリータイム	160	138	143	137	129	130	127	168	145	150	144	136	137	133	
ライズタイム	141	147	154	153	143	142	140	155	154	162	160	150	148	146	
フォーム物性															
流動性(cm)	76	77	75	76	72	76	76	75	75	76	76	72	75	76	
コア密度(kg/m ³)	27.5	27.4	27.5	27.3	28.6	27.4	27.5	28.6	28.5	28.4	28.6	29.7	28.5	28.6	
接着強度(kgf/cm ²)	1.38	1.56	1.50	1.41	0.45	0.51	0.48	1.62	1.75	1.68	1.55	0.67	0.76	0.72	
寸法安定性(%)	-8.8	-8.2	-8.5	-7.7	-3.5	-5.2	-5.6	-8.2	-7.5	-7.8	-7.2	-2.7	-4.3	-4.4	

10

20

30

40

実施例13～実施例24

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表1に示した原料配合比にてプレミックスAを調合した。プレミックスA 47.1 gを300mlポリエチレンカップに取り、表1に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで90秒となる量を添加し、20℃に温度調整した。別容器で20℃に温度調整したポリイソシアネート液(MR-200)をイソシアネートインデックス{イソシアネート基/OH基(モル比)×100}が110となる量だけプレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて6500 rpmで5秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を40℃に温度調節した2リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から10分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法

50

安定性を評価した。結果を表2にあわせて示す。

【0054】

比較例8～比較例14

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表3に示した原料配合比にてプレミックスAを調合した。プレミックスA 47.1gを300mlポリエチレンカップに取り、表3に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで90秒となる量を添加し、20℃に温度調整した。別容器で20℃に温度調整したポリイソシアネート液(MR-200)をイソシアネートインデックス{イソシアネート基/OH基(モル比)×100}が110となる量だけプレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて6500rpmで5秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を40℃に温度調節した2リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から10分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表4にあわせて示す。

【0055】

比較例15～比較例29

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表5に示した原料配合比にてプレミックスAを調合した。プレミックスA 47.1gを300mlポリエチレンカップに取り、表5に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで90秒となる量を添加し、20℃に温度調整した。別容器で20℃に温度調整したポリイソシアネート液(MR-200)をイソシアネートインデックス{イソシアネート基/OH基(モル比)×100}が110となる量だけプレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて6500rpmで5秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を40℃に温度調節した2リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から10分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表6にあわせて示す。

【0056】

【表5】

		比較例														
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
アレミック水	アレミック水	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
HCFC-141b	HCFC-141b	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
整泡剤	整泡剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
A	A	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
触媒A ³⁾	触媒A ³⁾	0.4	0.3	0.4												
触媒B ⁴⁾	触媒B ⁴⁾				0.5	0.35	0.45									
触媒C ⁵⁾	触媒C ⁵⁾							0.55	0.35	0.5						
触媒D ⁶⁾	触媒D ⁶⁾					1.0			1.1			0.65	0.45	0.6		
触媒E ⁷⁾	触媒E ⁷⁾						0.7			0.7		1.3	0.9	1.2		
触媒F ⁸⁾	触媒F ⁸⁾							0.9			1.0					
触媒G ⁹⁾	触媒G ⁹⁾														1.2	1.6
イソシアネート INDEX ¹⁰⁾	イソシアネート INDEX ¹⁰⁾	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110

1) 旭硝子(株)製シユーカロース／芳香族アミン系ポリエーテルポリオール(OH価=440mgKOH/g)

2) 日本ユニカー(株)製シリコーン系界面活性剤(商品名:SZ-1627)

3) N,N-ジメチルブチルアミン(Aldrich社製)

4) N,N-ジメチルヘキシルアミン(Aldrich社製)

5) N,N-ジメチルオクチルアミン(東京化成社製)

6) N,N-ジメチルデシルアミン(東京化成社製)

7) ドリチレノンジアミン33重量%エチレンジゴル溶液(東ソー(株)製TEDA-L33)

8) N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサンジアミン(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)

9) N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(Aldrich社製)

10) 日本ケミカルタン(株)製クルードMDI(MR-200)、INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表6】

比較例															
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
反応性(秒)															
クリームタイム	31	25	27	29	24	25	31	25	25	30	25	26	31	25	26
ゲルタイム	90	89	90	90	91	90	90	90	90	91	90	90	90	90	90
タックブリーダタイム	131	123	125	129	122	126	130	124	125	128	128	125	129	125	126
ライズタイム	146	139	142	143	137	140	145	138	139	143	136	139	143	139	140
フォーム物性															
流動性(cm)	81	84	83	80	83	82	81	83	83	80	84	83	81	84	84
コア密度(kg/m ³)	29.2	28.2	28.4	29.3	28.3	28.0	29.0	28.2	28.4	29.3	28.4	28.3	29.3	28.0	28.1
接着強度(kgf/cm ²)	1.62	1.76	1.71	1.70	1.86	1.79	1.67	1.82	1.75	1.65	1.83	1.72	1.62	1.78	1.70
寸法安定性(%)	-1.0	-1.2	-1.3	-0.8	-1.2	-1.1	-0.8	-1.0	-1.2	-0.9	-1.3	-1.5	-0.9	-1.3	-1.2

10

20

30

40

表2、表4及び表6から明らかなように、本発明のアミン化合物を触媒として使用することで、流動性、接着強度及び寸法安定性に優れたフォームを製造することができる。

【0057】

すなわち、実施例1～実施例12は、本発明の触媒組成物を使用して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)発泡硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、これらはいずれも流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ウレタンフォームを得ることができている。また、実施例13～実施例24は、本発明の触媒組成物を使用して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mf c)発泡硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、これらはいずれも流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ウレタンフォームを得ができている。

50

【0058】

これに対し、比較例1～比較例4及び比較例8～比較例11は、上記一般式(1)で示される脂肪族アミン化合物のみを触媒に用いて硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、触媒量が多く必要であり、流動性及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0059】

また、比較例5～比較例7及び比較例12～比較例14は、上記一般式(1)で示される脂肪族アミン化合物を併用しないで、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'－テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン又はN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンのみを触媒に用いて硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、流動性、接着強度及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。

10

【0060】

また、比較例15～比較例29は、発泡剤として、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)を使用した例であるが、本発明の触媒組成物を触媒として使用しても、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に顕著な効果は認められない。

【0061】**【発明の効果】**

本発明の方法によれば、発泡剤として1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)及び/又は1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)を使用しても、フォームの物性を損なうことなく、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。また、本発明の方法によれば、従来の発泡剤(HCFC-141b)を使用して製造したフォームと比較しても物性的に遜色ないフォームを得ることができる。

20

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 DB04 DB05 DF01 DF14 DG03 DG04 DJ08 DN03 DQ09 DQ16
DQ18 HA07 HC03 HC12 HC13 HC17 HC18 HC61 HC64 HC67
JA01 JA12 KA01 KB04 KD12 NA02 NA03 NA05 NA06 NA08
QA01 QB01 QB16 QC01 QD03 RA10 RA14 RA15 SA01 SE01

【要約の続き】

選ばれる1種又は2種以上の化合物とを含有してなる触媒組成物を使用し、且つ発泡剤として、HFC-245fa
及び／又はHFC-365mfcを使用する。

【選択図】 なし

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.